

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/073155 A1

(51) 国際特許分類: C07C 45/00, 45/78,
47/02, 47/54, 49/04, 49/403

Kazuhiro) [JP/JP]; 〒6060023 京都府京都市左京区岩
倉南三宅町 5 7 番地 1 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/017666

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423
東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビ
ル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2004 年 11 月 22 日 (22.11.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-020166 2004 年 1 月 28 日 (28.01.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒
7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
Yamaguchi (JP).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安宅 喜久夫
(ATAKA, Kikuo) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大
字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇部興産株式会社 宇部研
究所内 Yamaguchi (JP). 宮田 博之 (MIYATA, Hiroyuki)
[JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番
地の 5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi
(JP). 川口 達也 (KAWAGUCHI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒
7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 5 宇
部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 吉田
潤一 (YOSHIDA, Junichi) [JP/JP]; 〒5730076 大阪府枚
方市東香里元町 6 - 1 8 Osaka (JP). 前 一 廣 (MAE,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALDEHYDE COMPOUND OR KETONE COMPOUND WITH USE OF MICRORE-
ACTOR

(54) 発明の名称: マイクロリアクターを用いてアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法

(57) Abstract: A process for producing from a primary or secondary alcohol the corresponding aldehyde or ketone compound at relatively high temperature with a short period of time with high yield, which process comprises the step (1) of reacting a sulfoxide compound with its activator to thereby obtain an activated compound, the step (2) of reacting this activated compound with a primary or secondary alcohol to thereby obtain an alkoxysulfonium salt and the step (3) of reacting this reaction product with a base to thereby obtain an aldehyde or ketone, wherein at least one of these steps, preferably the steps (1) and (2) are carried out with the use of a microreactor.

(57) 要約: 1 級又は 2 級アルコールから、対応するアルデヒド又はケトン化合物を、比較的高い温度において、短
時間内に高収率を製造するための方法は、スルホキシド化合物と、その活性化剤との反応により活性化体を製造す
る工程 (1) と、この活性化体と 1 級又は 2 級アルコールとの反応によりアルコキシスルホニウム塩を製造する工
程 (2) と、この反応生成物に塩基を反応させて、アルデヒド又はケトン化合物を製造する工程 (3) を含み、その少な
くとも 1 工程、好ましくは工程 (1) 及び (2) をマイクロリアクターを用いて行う。



WO 2005/073155 A1

明 細 書

マイクロリアクターを用いてアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法

技術分野

本発明はマイクロリアクターを用いてアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法に関するものである。更に詳しく述べるならば、本発明はS w e r n酸化反応により1級又は2級アルコールからアルデヒド化合物又はケトン化合物を、マイクロリアクターを用いて製造する方法に関するものである。

背景技術

1級又は2級アルコールからアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造するために、S w e r n酸化反応を用いると、重金属を含有する廃棄物を生成することがなく、適用化合物の範囲が広く、かつ過剰酸化を生起することがなく、しかもカルボニル基に対し、 α 位のエピマー化を発生しないため、この方法は有機合成反応に広く利用されている。

しかしながら、S w e r n酸化反応においては、スルホキシド化合物の活性化体、アルコキシスルホニウム塩などの中間体が、熱的に不安定であって、 -30°C 以上の温度においてP u m m e r e r転位により副生成物が生成し易いという問題点がある。この問題を解決するために、従来方法においては、反応温度を -50°C 以下という低い水準に精密に制御することが必要であった。このような低温反応は、高いコストと、長い反応時間を必要とし、かつ上記低温の制御は、實際上難しく、このためこの方法を工業的にスケールア

ップすることは困難であった。

有機化学反応にマイクロリアクターを用いる試みは例えば、特開 2002-155007 号公報（特許文献 1）に、アルデヒド類及び／又はケトン類から $-10 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度における触媒反応によりアルドール類を製造するために、微細構造化反応システムを用いることが開示されており、また特開 2003-113185 号公報（特許文献 2）にはマイクロリアクターを用いて、リチウム芳香族及び脂肪族化合物を、ホウ素化合物と、 $-60^{\circ}\text{C} \sim +30^{\circ}\text{C}$ において反応させてアリールホウ素化合物及びアルキルホウ素化合物を製造する方法が、開示されている。

さらに、特表 2003-506339 号公報（特許文献 3）には、アシル化剤及び強酸を、有機化合物（好ましくは芳香族又はヘテロ芳香族化合物）と、マイクロリアクター内において、 $10 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の温度でフリーデルクラフツアシル化反応させる方法が開示されている。さらに、特開 2003-128677 号公報（特許文献 4）には、アリールマグネシウム及びアルキルマグネシウムのハロゲン化物と、ホウ素化合物とを、マイクロリアクター内において、 $-60^{\circ}\text{C} \sim +80^{\circ}\text{C}$ の温度において、反応させて、アリールホウ素及びアルキルホウ素を製造する方法が開示されている。

しかしながら、1 級又は 2 級アルコールの S w e r n 反応を、マイクロリアクターを用いて、工学的に実施可能な方法はまだ知られていなかった。

〔特許文献 1〕 特開 2002-155007 号公報

〔特許文献 2〕 特開 2003-113185 号公報

〔特許文献 3〕 特表 2003-506339 号公報

〔特許文献 4〕 特開 2003-128677 号公報

発明の開示

本発明の目的は、マイクロリアクターを用いて1級又は2級アルコールから、従来方法よりも比較的高い温度において、短時間内にアルデヒド化合物又はケトン化合物を、高収率をもって製造する方法を提供することにある。

上記目的は本発明方法により解決することができる。

本発明のマイクロリアクターを用いて、アルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法は、スルホキシド化合物を含有する液体と、スルホキシド化合物用活性化剤を含む液体とを混合し反応させて、スルホキシド化合物の活性化体を生成する工程（1）と、このスルホキシド化合物の活性化体を含む液体と、1級及び2級アルコールから選ばれた少なくとも1種を含む液体とを混合し反応させて、アルコキシスルホニウム塩を含有する液体を調製する工程（2）と、得られたアルコキシスルホニウム塩を含有する液体と、塩基性化合物含有液体とを混合し反応させて、前記アルコールに対応するアルデヒド又はケトン化合物を含有する液体を調製する工程（3）とを含み、前記工程（1）、（2）及び（3）の少なくとも1工程を、マイクロリアクターを用いて実施することを特徴とするものである。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクターが、2種の液体を導入するための、微細な断面形状を有する2個の液体導入チャンネルと、この液体導入チャンネルに連結し、導入された2種の液体を互に混合し反応させるための、微細な断面形状を有する1個のマイクロミキサー一部と、このマイクロミキサー一部から反応生成液体を導出するための、微細な断面形状を有する1個の液体導出チャンネルとを有することが好ましい。

本発明の製造方法において、互に連続して行われる2工程がマイ

クロリアクターを用いて行われ、上流工程のリアクターの液体導出チャンネルと、それに連続する下流工程のリアクターの液体導入チャンネルとが、毛細管状連結チューブにより互に連結されていることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記工程（１）及び（２）が、マイクロリアクター中において行われることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクターの前記マイクロミキサー部及び液体導出チャンネルにおいて、その中の液体の温度が所望値に調節されることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記毛細管状連続チューブ内の液体温度が、所望値に調節されることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクターの、前記液体導入チャンネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャンネルの横断面の面積が、それぞれ $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{mm}^2$ 、 $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{mm}^2$ 及び $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{mm}^2$ であることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクターの、前記液体導入チャンネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャンネルの横断面の長径／短径比が１以上であって、それぞれの短径が、 $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ の範囲内にあることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクターにおいて、前記液体マイクロミキサーから導出される液体の流速を、このマイクロリアクター内において混合された２種の液体が、所望の混合効率及び所望の滞留時間をもって反応し得るように規定することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記マイクロリアクター内の前記液体の滞留時間が、 $0.001 \text{秒} \sim 60 \text{秒}$ に設定されることが好まし

本発明の製造方法において、前記工程（１）が、マイクロリアクターを用いて行われ、前記スルホキシド化合物含有液体と、その活性化剤含有液体との混合反応液の、前記マイクロミキサー部入口から、前記工程（２）用反応器の入口までの滞留時間が０．００１～６０秒間であることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記工程（１）がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度は－８０～５０℃の範囲で調整されることが好ましく、－３０～４０℃であることがより好ましい。

本発明の製造方法において、前記工程（２）がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度は－８０～５０℃の範囲で調整されることが好ましく、－３０～４０℃であることがより好ましい。

本発明の製造方法において、前記スルホキシド化合物が、ジアルキルスルホキシドから選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記ジアルキルスルホキシドとして、ジメチルスルホキシドが用いられることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記スルホキシド化合物用活性化剤が、無水酢酸、オキザリルクロリド、無水トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸、五酸化二りん、塩素、ベンゾイルクロライド、アセチルクロライド、メタンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド、三酸化硫黄-ピリジン錯体及び２，４，６-トリクロロ-１，３，５-トリアジンから選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記１級及び２級アルコールが、 C_1-C_{20} 飽和及び不飽和脂肪族１級及び２級アルコール類又は脂環

式芳香族炭化水素基を有する飽和及び不飽和脂肪族 1 級及び 2 級アルコール類、及び複素環式基を有する飽和及び不飽和 1 級及び 2 級アルコール類から選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記塩基性化合物が、有機アミン化合物から選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記有機アミン化合物が、トリアルキルアミンから選ばれることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記第 1 工程に供給される前記スルホキシド化合物の、前記第 2 工程に供給される 1 級又は 2 級アルコールに対するモル比が 1 : 1 ~ 20 : 1 の範囲内にあることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記第 1 工程に供給される前記スルホキシド化合物用活性化剤の、前記第 2 工程に供給される 1 級又は 2 級アルコールに対するモル比が 1 : 1 ~ 2 : 1 の範囲内にあることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記第 3 工程に供給される塩基化合物のモル量が、前記第 2 工程に供給される 1 級又は 2 級アルコールとのモル量の 2 ~ 20 倍であることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記工程 (3) において調製されたアルデヒド又はケトン化合物含有液体から、前記目的アルデヒド又はケトン化合物を単離することが更に含まれていてもよい。

本発明の製造方法において、1 級又は 2 級アルコールからアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造するに際し、その少なくとも 1 工程においてマイクロリアクターを用いることにより、従来方法において用いられていた -50°C という低温の代りに、例えば 20°C 前後の比較的高い温度を用いることが可能になり、かつ目的化合物を高い収率で短時間内に製造することが可能になる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のマイクロリアクターを用いて、1級又は2級アルコールからそれに対応するアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法は、

(1) スルホキシド化合物を含有する液体と、スルホキシド化合物用活性化剤を含む液体とを混合し反応させて、スルホキシド化合物の活性化体を生成する工程と、

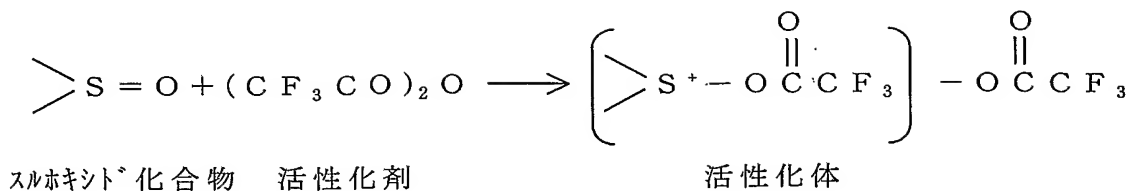
(2) このスルホキシド化合物の活性化体を含む液体と、1級及び2級アルコールから選ばれた少なくとも1種を含む液体とを混合し反応させて、アルコキシスルホニウム塩を含有する液体を調製する工程と、

(3) 得られたアルコキシスルホニウム塩を含有する液体と、塩基性化合物含有液体とを混合し反応させて、前記アルコールに対応するアルデヒド又はケトン化合物を含有する液体を調製する工程とを含み、前記工程(1)、(2)及び(3)の少なくとも1工程を、マイクロリアクターを用いて実施することを特徴とするものである。

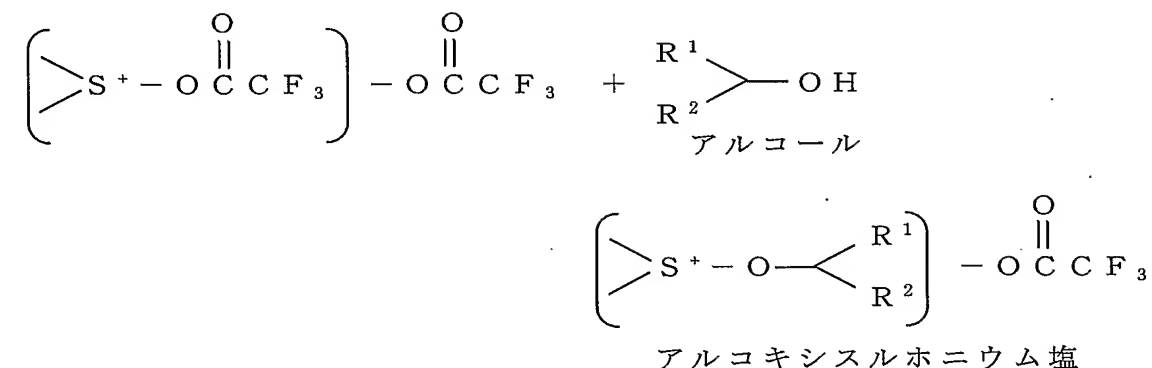
マイクロリアクターは、前記工程(1)、(2)及び(3)の少なくとも2工程において用いられること、特に少なくとも工程(1)及び(2)において用いられることがより好ましく、さらに好ましくは工程(1)、(2)及び(3)の3工程において用いられる。

本発明の製造方法の工程(1)、(2)、(3)は、下記反応式(1)に従って行われる。

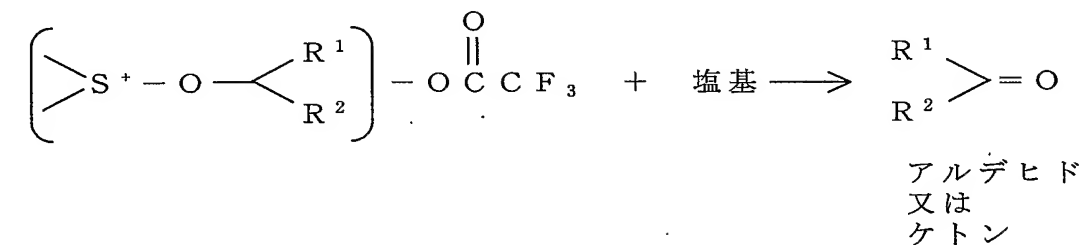
工程 (1)



工程 (2)



工程 (3)



〔反応式中 R^1 及び R^2 はそれぞれ、互に独立に炭化水素基又は複素環式有機基を表し、 R^1 及び R^2 は互に連結して環状基を形成していてもよく、或は、 R^1 及び R^2 のいずれか一方が、炭化水素基又は複素環式有機基を表し、他の一方が水素原子を表す〕

本発明の製造方法に用いられるマイクロリアクターの構造には格別の制限はないが、２種の液体を導入するための、微細な断面形状を有する２個の液体導入チャンネルと、この液体導入チャンネルに連結し、導入された２種の液体を互に混合し反応させるための、微

細な断面形状を有する 1 個のマイクロミキサー部と、このマイクロミキサー部から反応生成液体を導出するための、微細な断面形状を有する 1 個の液体導出チャンネルとを有する、ものであることが好ましい。

上記マイクロミキサー部において、2 種の液体が均一に混合され、かつ、マイクロミキサー部及び液体導出チャンネル内において所望温度に温度調節される。

本発明の製造方法において、互に連続して行われる 2 工程が、マイクロリアクターを用いて行われる場合、上流工程のリアクターの液体導出チャンネルと、それに連続する下流工程のリアクターの液体導入チャンネルとが、毛細管状連結チューブにより互に連結されていることが好ましく、このようにすると、マイクロミキサー内において、互に均一に混合された液体混合物は、マイクロミキサー内、及び液体導出チャンネル内において、所望温度に温度調節され、かつ、マイクロミキサー、液体導出チャンネル、及び毛細管状チューブ内において、所望の反応を進行させ、完了することができる。毛細管状連結チューブには、その中を流れる液体の温度を所望値に調節する手段、例えば、恒温浴、温度調節ジャケットなどが設けられていることが好ましい。

本発明の製造方法において、前述のように、少なくとも工程（1）及び（2）の 2 工程において、マイクロリアクターが用いられることが好ましく、このようにすると、本発明の製造方法の主要反応工程（1），（2）を精密に制御し、短縮された時間内にそれぞれの反応を高い効率をもって完了することができる。

本発明の製造方法に用いられるマイクロリアクターにおいて、前記液体導入チャンネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャンネルの横断面の面積は、好ましくはそれぞれ $0.7 \mu\text{m}$

$^2 \sim 1 \text{ mm}^2$ （より好ましくは $0.007 \text{ mm}^2 \sim 0.7 \text{ mm}^2$ ）、 $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{ mm}^2$ （より好ましくは $0.007 \text{ mm}^2 \sim 0.7 \text{ mm}^2$ ）及び $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{ mm}^2$ （より好ましくは $0.007 \text{ mm}^2 \sim 0.7 \text{ mm}^2$ ）であり、または前記横断面の長径／短径比が1以上であって、それぞれの短径が $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ の範囲内にあることが好ましく、より好ましくは $25 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ である。

また、本発明の製造方法に用いられるマイクロリアクターにおいて、前記液体マイクロミキサーから導出される液体の流量は、このマイクロリアクター内において混合された2種の液体が、所望の混合効率及び所望の滞留時間をもって反応し得るように規定することが好ましい。

本発明の製造方法において、反応（1），（2），（3）の各々の反応時間は、適宜に設定することができるが、前記マイクロリアクター内の前記液体の滞留時間は、 $0.001 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 秒}$ に設定されることが好ましい。また本発明の製造方法において前記工程（1）がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度が $-30 \sim 50^\circ\text{C}$ であることが好ましく、かつ前記工程（2）がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度が $-80 \sim 50^\circ\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $-30 \sim 40^\circ\text{C}$ である。

本発明の製造方法において、マイクロリアクターを用いない工程は、2個の液体供給手段と、1個の生成液体導出手段を有する反応器、例えばT字ジョイント型反応器、などを用いることができる。上記反応器には、温度調整手段、液体流量調整手段などが設けられていることが好ましい。

本発明の製造方法の工程（1）に供給されるスルホキシド化合物は、ジアルキルスルホキシドから選ばれることが好ましく、より好ましくはジメチルスルホキシドが用いられる。スルホキシド化合物

を含有する液体としては、通常、スルホキシド化合物の有機溶剤溶液が用いられるが、スルホキシド化合物が液体の場合、そのまま用いることもできる。

ここで有機溶剤としては、従来 S w e r n 酸化反応で用いられている溶媒であれば、特に限定されず、例えば塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、アセトニトリル、プロピオニトリル、ヘキサメチルホスホルアミド (HMPA) 等を挙げる事ができるが、好ましくは、塩化メチレン、トルエン、クロロベンゼンを使用するのが好ましい。

スルホキシド化合物を含有する液体中のスルホキシド化合物の濃度は 0. 1 ~ 20 モル/リットルであることが好ましい。

本発明の製造方法の工程 (1) に用いられる前記スルホキシド化合物用活性化剤が、無水酢酸、オキザリルクロリド、無水トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸、五酸化ニリン、塩素、ベンゾイルクロライド、アセチルクロライド、メタンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド、三酸化硫黄-ピリジン錯体、及び、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンなどから選ばれることが好ましく、より好ましくは無水トリフルオロ酢酸、オキザリルクロライドなどが用いられる。活性化剤含有液体は、活性化剤を有機溶剤に溶解して調製される。この有機溶剤は、前記スルホキシド化合物用有機溶剤と同一であることが好ましい。この活性化剤含有液体中の活性化剤濃度は、0. 1 ~ 15

モル／リットルであることが好ましい。

本発明の製造方法の工程（１）において、反応式（１）の工程（１）に示されているように、スルホキシド化合物と、その活性化剤（例えば、トリフルオロ酢酸無水物）とが反応して、スルホキシド化合物の活性化体が生成する。工程（１）により生成した活性化体は、不安定であった。−３０℃以上の温度において、Pummerer転位を生じて、 $\text{CH}_3\text{S}^+=\text{CH}_2$ と $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ に分解し、この分解生成物は、さらに $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ を生成し、或は、工程（２）において、１級又は２級アルコールと反応して、 $\text{R}^1(\text{R}^2)-\text{OCH}_2\text{SCH}_3$ （MTMエーテル）を生成したり、或は $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ は、工程（３）において塩基と反応して、 $\text{R}^1(\text{R}^2)-\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ （TFAエステル）を生成する傾向があるが、工程（１）をマイクロリアクターを用いて、激しく混合し、さらに所定の温度制御を精密に行なうことで、短時間内に完了することにより、上記Pummerer転位を防止乃至減少させて、活性化体含有液体を工程（２）に送入することが可能になる。

本発明の製造方法の工程（２）において、工程（１）から導入された活性化体含有液体と、１級及び２級アルコールの少なくとも１種を含む液体とが混合され反応させて、前記反応式（１）の工程（２）に示されたアルコキシスルホニウム塩を含む液体が調製される。

本発明の製造方法の工程（２）に用いられる１級及び２級アルコールは、それが１級アルコール及び２級アルコール（OH基は、脂肪族性炭化水素基の炭素原子に結合しており、芳香族環を形成する炭素原子に結合したもの（フェノール性OH基）を含まない）である限り格別の制限はなく、例えば下記のアアルコールを包含する。

(1) $C_1 - C_{20}$ 飽和及び不飽和脂肪族 1 級アルコール類。

メチルアルコール、エチルアルコール、 n -プロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンチルアルコール、イソペンチルアルコール、ネオペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、アリルアルコール、クロチルアルコール、プロパルギルアルコール、ゲラニオール、及びフィトールなど。

(2) $C_1 - C_{12}$ 脂環式炭化水素環の炭素原子に C_1 以上の直鎖状炭化水素基を介して $-OH$ 基が結合している脂環式 1 級アルコール類。

シクロヘキシルメチルアルコール、2-ノルボルナンメタノール、及び 5-ノルボルネン-2-メタノールなど。

(3) 芳香族炭化水素環の炭素原子に C_1 以上の直鎖状炭化水素基を介して $-OH$ 基が結合している芳香族 1 級アルコール類。

ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、シンナミルアルコール、サリチルアルコール、及び 2-フェニルエタノールなど。

(4) 複素環基の炭素原子に、 C_1 以上の直鎖状炭化水素基を介して $-OH$ 基が結合している複素環式 1 級アルコール類。

フルフリルアルコールなど。

(5) $C_3 - C_{20}$ 飽和及び不飽和脂肪族 2 級アルコール類。

2-プロパノール；2-ブタノール；2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、4-ヘプタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、2-ノナノール、3-ノナノール、4-ノナノール、5-ノナノールなど。

(6) $C_3 - C_{20}$ 脂環式 2 級アルコール類。

シクロペンタノール、2-メチルシクロペンタノール、3-メチルシクロペンタノール、2-エチルシクロペンタノール、3-エチルシクロペンタノール、2-n-プロピルシクロペンタノール、3-n-プロピルシクロペンタノール、2-イソプロピルシクロペンタノール、3-イソプロピルシクロペンタノール、2-n-ブチルシクロペンタノール、3-n-ブチルシクロペンタノール、2-イソブチルシクロペンタノール、3-イソブチルシクロペンタノール、2-sec-ブチルシクロペンタノール、3-sec-ブチルシクロペンタノール、2-tert-ブチルシクロペンタノール、3-tert-ブチルシクロペンタノール；シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、2-エチルシクロヘキサノール、3-エチルシクロヘキサノール、4-エチルシクロヘキサノール、2-n-プロピルシクロヘキサノール、3-n-プロピルシクロヘキサノール、4-n-プロピルシクロヘキサノール、2-イソプロピルシクロヘキサノール、3-イソプロピルシクロヘキサノール、4-イソプロピルシクロヘキサノール、2-n-ブチルシクロヘキサノール、3-n-ブチルシクロヘキサノール、4-n-ブチルシクロヘキサノール、2-イソブチルシクロヘキサノール、3-イソブチルシクロヘキサノール、4-イソブチルシクロヘキサノール、2-sec-ブチルシクロヘキサノール、3-sec-ブチルシクロヘキサノール、4-sec-ブチルシクロヘキサノール、2-tert-ブチルシクロヘキサノール、3-tert-ブチルシクロヘキサノール、4-tert-ブチルシクロヘキサノール；シクロヘプタノール、2-メチルシクロヘプタノール、3-メチルシクロヘプタノール、4-メチルシクロヘプタノール、2-エチルシクロヘプタノール、3-エチルシクロヘプタノール、4-エチルシクロヘ

プタノール、2-n-プロピルシクロヘプタノール、3-n-プロピルシクロヘプタノール、4-n-プロピルシクロヘプタノール、2-イソプロピルシクロヘプタノール、3-イソプロピルシクロヘプタノール、4-イソプロピルシクロヘプタノール、2-n-ブチルシクロヘプタノール、3-n-ブチルシクロヘプタノール、4-n-ブチルシクロヘプタノール、2-イソブチルシクロヘプタノール、3-イソブチルシクロヘプタノール、4-イソブチルシクロヘプタノール、2-sec-ブチルシクロヘプタノール、3-sec-ブチルシクロヘプタノール、4-sec-ブチルシクロヘプタノール、2-tert-ブチルシクロヘプタノール、3-tert-ブチルシクロヘプタノール、4-tert-ブチルシクロヘプタノール；シクロオクタノール、2-メチルシクロオクタノール、3-メチルシクロオクタノール、4-メチルシクロオクタノール、5-メチルシクロオクタノール、2-エチルシクロオクタノール、3-エチルシクロオクタノール、4-エチルシクロオクタノール、5-エチルシクロオクタノール、2-n-プロピルシクロオクタノール、3-n-プロピルシクロオクタノール、4-n-プロピルシクロオクタノール、5-n-プロピルシクロオクタノール、2-イソプロピルシクロオクタノール、3-イソプロピルシクロオクタノール、4-イソプロピルシクロオクタノール、5-イソプロピルシクロオクタノール、2-n-ブチルシクロオクタノール、3-n-ブチルシクロオクタノール、4-n-ブチルシクロオクタノール、5-n-ブチルシクロオクタノール、2-イソブチルシクロオクタノール、3-イソブチルシクロオクタノール、4-イソブチルシクロオクタノール、5-イソブチルシクロオクタノール、2-sec-ブチルシクロオクタノール、3-sec-ブチルシクロオクタノール、4-sec-ブチルシクロオクタノール、5-sec-ブチルシ

クロオクタノール、2-tert-ブチルシクロオクタノール、3-tert-ブチルシクロオクタノール、4-tert-ブチルシクロオクタノール、5-tert-ブチルシクロオクタノール；デカヒドロ-1-ナフトール、デカヒドロ-2-ナフトール、ノルボルネオール、及びイソボルネオールなど。

本発明の製造方法の工程（２）において、１級アルコール又は２級アルコールが、工程（２）の反応温度において、固体を形成するものは、工程（１）用有機溶剤と同様の有機溶剤に溶解して用いられる。このときのアルコール濃度は０．１～１５モル／リットルであることが好ましい。

本発明の製造方法の工程（２）が、マイクロリアクター中において行われる場合には、前記化学式（１）に記載のアルコキシスルホニウム塩の転位を防止乃至減少させて、得られたアルコキシスルホニウム塩含有液体を工程（３）に送入することができる。

本発明の製造方法の工程（３）において、アルコキシスルホニウム塩含有液体は、塩基性化合物含有液体と混合され、互に反応して前記１級又は２級アルコールに対応するアルデヒド化合物又はケトン化合物を含有する液体を調製する。

前記塩基性化合物は有機アミン化合物例えば、アルキルアミン化合物、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、及びジイソプロピルアミンなどから選ばれることが好ましく、より好ましくは、トリアルキルアミンから選ばれ、さらに好ましくはトリエチルアミンが用いられる。用いられる塩基性化合物が、工程（３）の反応温度において、液体形態を維持できないときは、工程（１）において用いられた有機溶剤と同様の溶剤中に溶解して用いられる。このときの塩基性化合物の濃度は０．１～２０モル／リットルであ

ることが好ましい。

工程（３）における混合反応温度は $-30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ であり、その滞留時間は１秒～５時間であることが好ましく、より好ましくは１０分～１時間である。

工程（３）により調製されたアルデヒド又はケトン化合物含有液体は、工程（３）から導出され、必要によりこの液体は、目的化合物の単離手段、例えば抽出、蒸留、晶析、シリカゲルカラムクロマトグラフィなどの工程に供される。

本発明の製造方法において、工程（１）に供されるスルホニル化合物の、工程（２）に供される１級又は２級アルコールに対するモル比は $1 : 1 \sim 20 : 1$ の範囲内にあることが好ましく $1.1 : 1 \sim 3 : 1$ の範囲内にあることがより好ましい。このモル比が $1 : 1$ 未満であると、未反応の１級又は２級アルコールが残留するという不都合が生じることがあり、またそれが $20 : 1$ より高くなると、過剰のスルホニル化合物の分離操作が煩雑になり、工業的、経済性の面で不都合を生ずることがある。

工程（１）がマイクロリアクターを用いて行なわれる場合、スルホキシド化合物含有液体とその活性化剤含有液体との混合反応液が、マイクロミキサー部の入り口から、工程（２）用反応器の入り口までに滞留する時間は $0.001 \sim 60$ 秒間であることが好ましく、 $0.01 \sim 3$ 秒間であることがより好ましい。

本発明の製造方法において、工程（１）に供されるスルホニル化合物活性化剤の、工程（２）に供される１級又は２級アルコールに対するモル比は $1 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲内にあることが好ましく、 $1.1 : 1 \sim 1.5 : 1$ の範囲内にあることがより好ましい。このモル比が $1 : 1$ 未満であると、未反応の１級又は２級アルコールが残

留するという不都合が生じることがあり、またそれが2:1より高くなると、副生物が増加するという不都合を生ずることがある。

本発明の製造方法の工程(3)に供給される塩基性化合物のモル量は、前記1級又は2級アルコールのモル量の2~20倍であることが好ましく、2.5~6倍であることがより好ましい。塩基性化合物のモル量が、1級又は2級アルコールのモル量の2倍未満であるときは、アルコキシスルホニウム塩からアルデヒド又はケトンへの反応効率が不十分になることがあり、それが20倍をこえると、工業的、経済性の面で好ましくないことがある。

本発明の製造方法により得られるアルデヒド化合物又はケトン化合物は、それぞれ、原料1級アルコール又は2級アルコールに対応するものであって、本発明の製造方法により、例えば下記化合物を製造することができる。

(1) アルデヒド類

例えば、飽和脂肪族アルデヒド〔例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキサナール、高位アルデヒド(オクタアルデヒド、ノナアルデヒドなど)〕、不飽和脂肪族アルデヒド(例えば、アクロレインなど)、グリオキザール、メチルグリオキザール、脂肪族ポリアルデヒド(例えば、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド、ピメリンアルデヒド、スペリンアルデヒド、セバシンアルデヒドなど)、アミノアセトアルデヒドなどの脂肪族アルデヒド；ベンズアルデヒド、オキシベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アミノベンズアルデヒド、シンナムアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、1-ナフチルアセトアルデヒド、バニリン(バニルアルデヒド)、フタルアルデヒド、イソフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドなどの芳香族ア

ルデヒド；ホルミルシクロヘキサノール、シトロネラール、シトラールなどの脂環族アルデヒド；及びニコチンアルデヒド、フルフラールなどの複素環アルデヒドなど。

(2) ケトン類

アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、ピナコロンなどの脂肪族ケトン；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、2-メチルシクロヘキサノン、2-エチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、4-クロロシクロヘキサノン、4-メトキシシクロヘキサノン、メントン、カンファーなどの脂環族ケトン（環状ケトン）；アセトフェノン、プロピオフェノン、ベンゾフェノン、デオキシベンゾイン、1-ナフタレノンなどの芳香族ケトン；インデン-1-オン、1,2,3-インダントリオン、フルオレン-9-オン、4-ピラノンなどの複素環ケトンなど。

上記アルデヒド化合物及びケトン化合物は、有機化合物薬剤、農薬などの分野に有用なものである。

実施例

本発明方法を、下記実施例によりさらに説明する。

実施例 1

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサー Ver.

2、インレイ：Agメッキ、微細な液体

導入チャンネル幅：40 μ m) を使用した。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0 mm、長さ20 cm）を接続し、それぞれ液体供給源に接続した。

工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を使用した。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径0.1 mm、長さ3.2 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続した。

工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を使用した。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ10 cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒

温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１ｍｍ、長さ５０ｃｍ）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１００ｃｍ）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度４．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度３．０モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量１．０ｍｌ／分で送液し、反応混合液滞留時間０．０１秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度１．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ｍｌ／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間１．２秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度１．４モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量４．０ｍｌ／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

上記工程（１）におけるＴＦＡＡの使用量は、１．５当量であり工程（１）の反応温度は－２０℃であり反応時間は０．０１秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	78%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	5%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	3%

シクロヘキサノール

10%

実施例 2

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．

２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体導入チャンネル幅：４０μｍ）を使用した。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、それぞれ液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を使用した。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径０．２５ｍｍ、長さ３．２ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を使用した。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵ

Sチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml／分で送液し、反応混合液滞留時間0.05秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量2.0ml／分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度1.4モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量4.0ml／分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

上記工程（１）におけるＴＦＡＡの使用量は、１．５当量であり工程（１）の反応温度は－２０℃であり反応時間は０．０５秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	６６％
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	６％
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	５％
シクロヘキサノール	２１％

実施例 ３

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．

２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体導入チャンネル幅：４０μｍ）を使用した。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、それぞれ液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を使用した。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０

cm) により接続し、アルコール供給源と、工程 (2) 用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ (内径 1.0 mm、長さ 20 cm) により接続した。

工程 (3)

マイクロリアクター (工程 (1) 用マイクロリアクターと同じ)

工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程 (3) 用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 10 cm) により接続した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 20 cm) により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用 SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 20 cm) を接続した。

前記工程 (1), (2), (3) 用マイクロリアクター及びそれに接続された SUS チューブを、温度 -20°C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用 SUS チューブの末端に、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 50 cm) を介して SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 100 cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度 30°C の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度 4.0 モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度 3.0 モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) /塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 2.4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モ

ル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml／分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.4 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程（1）における TFAA の使用量は、1.5 当量であり工程（1）の反応温度は -20℃であり反応時間は 2.4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	66%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	6%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサノール	18%

実施例 4

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサー Ver.

2、インレイ：Agメッキ、微細な液体導入チャンネル幅：40 μm）を使用した。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化

剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：1.0 mm、長さ20 cm）を接続し、それぞれ液体供給源に接続した。

工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を使用した。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用S U S チューブ（内径1.0 mm、長さ100 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、S U S チューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続した。

工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用S U S チューブ（内径1.0 mm、長さ10 cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、S U S チューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用S U S チューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたS U S チューブを、温度−20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用S U S チューブの末端に、P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1 mm、長さ50 cm）を介してS U S

チューブ（内径 1.0 mm、長さ 100 cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度 30℃ の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度 4.0 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度 3.0 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml／分で送液し、反応混合液滞留時間 24 秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml／分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.4 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程（1）における TFAA の使用量は、1.5 当量であり工程（1）の反応温度は -20℃ であり反応時間は 24 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	70 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	5 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6 %
シクロヘキサノール	15 %

実施例 5

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサ

ノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．
２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０μｍ）を使用した。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：
１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。
工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネル
と、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャン
ネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０
ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイク
ロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチュー
ブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ
）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネル
と、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵ
Ｓチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１００ｃｍ）により接続した。
また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チ
ャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径

1. 0 mm、長さ 20 cm) により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用 SUS チューブ (内径 1. 0 mm、長さ 20 cm) を接続した。

前記工程 (1), (2), (3) 用マイクロリアクター及びそれに接続された SUS チューブを、温度 -20°C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用 SUS チューブの末端に、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 50 cm) を介して SUS チューブ (内径 1. 0 mm、長さ 100 cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度 30°C の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度 4. 0 モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度 3. 0 モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) /塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1. 0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 2. 4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1. 0 モル/リットルのシクロヘキサノール/塩化メチレン溶液を、流量 2. 0 ml/分で工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 12 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1. 4 モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量 4. 0 ml/分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における TFAA の使用量は、1. 5 当量であり工程 (1) の反応温度は -20°C であり反応時間は 2. 4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	7 1 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	5 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6 %
シクロヘキサノール	1 5 %

実施例 6

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

T 字ジョイント型反応器（断面内径：0.8 mm）

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUS チューブ（内径：1.0 mm、長さ 20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサー Ver.

2、インレイ：Ag メッキ、微細な液体導入チャンネル幅：40 μ m）を使用した。

工程（１）の T 字ジョイント型反応器の反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 10 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（２）用マイクロリアクターと同じ）を使用した。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１０cm）により接続した。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）を接続した。

前記工程（１）用反応器、工程（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１mm、長さ５０cm）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１００cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度４．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度３．０モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量１．０ml／分で送液し、反応混合液滞留時間２．４秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度１．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ml／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間１．２秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マ

マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.4 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程（1）における T F A A の使用量は、1.5 当量であり工程（1）の反応温度は -20℃であり反応時間は 2.4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	72%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	10%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	3%
シクロヘキサノール	8%

実施例 7

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（1），（2），（3）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（1）

マイクロリアクター（I M M 社製、シングルミキサー V e r .

2、インレイ：A g メッキ、微細な液体導入チャンネル幅：40 μ m）を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：1.0 mm、長さ 20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

T字ジョイント型反応器（断面内径 0.8 mm）を使用した。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）の反応器の反応生成液導入チャンネルとを、連結用 SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 10 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用反応器のアルコール導入チャンネルとを、SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）の反応器の反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 10 cm）により接続した。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用 SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）を接続した。

前記工程（１），（３）用マイクロリアクター工程（２）用反応器及びそれに接続された SUS チューブを、温度 -20℃ に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用 SUS チューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径 1 mm、長さ 50 cm）を介して SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 100 cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度 30℃ の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクター

に、濃度 4.0 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度 3.0 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA)／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml／分で送液し、反応混合液滞留時間 2.4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml／分で工程 (2) 用反応器に送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.4 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における TFAA の使用量は、1.5 当量であり工程 (1) の反応温度は -20°C であり反応時間は 2.4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	55%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	24%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4%
シクロヘキサノール	15%

実施例 8

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程 (1), (2), (3) を下記反応器を用いて、実施した。

工程 (1)

マイクロリアクター（I M M社製、シングルミキサー V e r .

2、インレイ：A gメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：40 μ m)

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U Sチューブ（内径：
1.0 mm、長さ20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャネル
と、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャ
ネルとを、連結用S U Sチューブ（内径1.0 mm、長さ10
cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイク
ロリアクターのアルコール導入チャネルとを、S U Sチュー
ブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続した。

工程（3）

T字ジョイント型反応器（断面内径0.8 mm）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャネル
と、工程（3）用反応生成液導入チャネルとを、連結用S U
Sチューブ（内径1.0 mm、長さ10 cm）により接続した。ま
た、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャ
ネルと、塩基性化合物供給源とを、S U Sチューブ（内径1
.0 mm、長さ20 cm）により接続し、反応生成液導出チャネル
に、反応生成液導出用S U Sチューブ（内径1.0 mm、長さ
20 cm）を接続した。

前記工程（1），（2）用マイクロリアクター工程（3）用反応
器及びそれに接続されたS U Sチューブを、温度-20℃に設定さ

れた低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１mm、長さ５０cm）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１００cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度４．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度３．０モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量１．０ml／分で送液し、反応混合液滞留時間２．４秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度１．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ml／分で送液し、反応混合液滞留時間１．２秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度１．４モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量４．０ml／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

上記工程（１）におけるＴＦＡＡの使用量は、１．５当量であり工程（１）の反応温度は－２０℃であり反応時間は２．４秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	69%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	7%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサノール	19%

実施例 9

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．
２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０μｍ）を用いた。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：
１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（２）

Ｔ字ジョイント型反応器（断面内径：０．８ｍｍ）を用いた。
工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネル
と、工程（２）の反応器の反応生成液導入チャンネルとを、
連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接
続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクター
のアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ（内径１．
０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ
）を用いた。

工程（２）の反応器の反応生成液導出チャンネルと、工程（３）
用マイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連
結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続

した。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続した。

前記工程（１），（３）用マイクロリアクター工程（２）用反応器及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度−２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１ｍｍ、長さ５０ｃｍ）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１００ｃｍ）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度４．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度２．４モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量１．０ｍｌ／分で送液し、反応混合液滞留時間２．４秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用反応器に送液し、同時に濃度１．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ｍｌ／分で工程（２）用反応器中に送液し、反応混合液滞留時間１．２秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度１．４モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量４．０ｍｌ／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

上記工程（１）におけるＴＦＡＡの使用量は、１．２当量であり工程（１）の反応温度は−２０℃であり反応時間は２．４秒間であ

った。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	63%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	22%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4%
シクロヘキサノール	9%

実施例 10

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．

２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体導入チャンネル幅：４０μｍ）を用いた。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ

ブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 10 cm）により接続した。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用 SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続された SUS チューブを、温度 -20°C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用 SUS チューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径 1 mm、長さ 50 cm）を介して SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 100 cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度 30°C の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度 4.0 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度 2.0 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml／分で送液し、反応混合液滞留時間 2.4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml／分で工程（２）用マイクロミキサーに送液し、反応混合液

滞留時間 1. 2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1. 5 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4. 0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における T F A A の使用量は、1. 0 当量であり工程 (1) の反応温度は - 2 0 °C であり反応時間は 2. 4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	6 7 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	1 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4 %
シクロヘキサノール	2 3 %

実施例 1 1

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程 (1), (2), (3) を下記反応器を用いて、実施した。

工程 (1)

マイクロリアクター (I M M 社製、シングルミキサー V e r .

2、インレイ : A g メッキ、微細な液体
導入チャンネル幅 : 4 0 μ m) を用いた

。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ (内径 : 1. 0 mm、長さ 2 0 cm) を接続し、これを液体供給源に接続し

た。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１０cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターと同じ）

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１０cm）により接続した。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１mm、長さ５０cm）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１００cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度 2.0 モル／リットルのジメチルスルホキシド（DMSO）／塩化メチレン溶液と、濃度 2.0 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml／分で送液し、反応混合液滞留時間 2.4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.5 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程（１）における DMSO 及び TFAA の使用量は、1.0 当量であり工程（１）の反応温度は -20°C であり反応時間は 2.4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	69%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	5%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4%
シクロヘキサノール	17%

実施例 12

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．
２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０μｍ）を用いた

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：
１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。
工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネル
と、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャ
ンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０
ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイク
ロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチュー
ブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ
）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネル
と、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵ
Ｓチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続した。ま
た、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャ
ンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１
．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続し、反応生成液導出チャ
ンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ

20 cm) を接続した。

前記工程 (1), (2), (3) 用マイクロリアクター及びそれに接続された SUS チューブを、温度 -20°C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用 SUS チューブの末端に、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 50 cm) を介して SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 100 cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度 30°C の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度 4.0 モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度 2.4 モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) /塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 2.4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル/リットルのシクロヘキサノール/塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 3.0 モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml/分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における TFAA の使用量は、1.2 当量であり工程 (1) の反応温度は -20°C であり反応時間は 2.4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン

7.4 %

シクロヘキシルトリフルオロアセテート	2 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4 %
シクロヘキサノール	15 %

実施例 13

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサー V e r .
2、インレイ：A g メッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：40 μ m）を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：1.0 mm、長さ 20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。
工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 10 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続した。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１ｍｍ、長さ５０ｃｍ）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１００ｃｍ）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度０．８モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度０．５モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量１．０ｍｌ／分で送液し、反応混合液滞留時間２．４秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度０．２モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ｍｌ／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間１．２秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度０．３モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量４．０ｍｌ／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアク

ターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程（１）における T F A A の使用量は、１．２当量であり工程（１）の反応温度は－２０℃であり反応時間は２．４秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	８４％
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	４％
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	５％
シクロヘキサノール	９％

実施例 1 4

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（I M M社製、シングルミキサー V e r :

２、インレイ：A g メッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０ μ m）を用いた

。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：１．０ mm、長さ 2 0 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネ

ルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１０cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１０cm）により接続した。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１mm、長さ５０cm）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１００cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度４．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度３．０モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量１．０ml／分

で送液し、反応混合液滞留時間 2.4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml／分で工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.4 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における T F A A の使用量は、1.5 当量であり工程 (1) の反応温度は 0℃であり反応時間は 2.4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	36%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	9%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	2%
シクロヘキサノール	48%

実施例 15

本発明の製造方法により、デカノールからデカナールの製造するに際し、その工程 (1), (2), (3) を下記反応器を用いて、実施した。

工程 (1)

マイクロリアクター (IMM 社製、シングルミキサー V e r .

2、インレイ：Ag メッキ、微細な液体導入チャンネル幅：40 μm) を用いた

。 2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、SUSチューブ（内径：1.0 mm、長さ20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ10 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続した。

工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ10 cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度−20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生

成液導出用 S U S チューブの末端に、P T F E (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 5 0 cm) を介して S U S チューブ (内径 1 . 0 mm、長さ 1 0 0 cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度 3 0 °C の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度 4 . 0 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度 2 . 4 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (T F A A) ／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1 . 0 ml／分で送液し、反応混合液滞留時間 2 . 4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1 : 0 モル／リットルのデカノール／塩化メチレン溶液を、流量 2 . 0 ml／分で工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1 . 2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1 . 5 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4 . 0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における T F A A の使用量は、1 . 2 当量であり工程 (1) の反応温度は - 2 0 °C であり反応時間は 2 . 4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

デカナール	7 1 %
デシルトリフルオロアセテート	1 8 %
デシルメチルチオメチルエーテル	8 %
デカノール	5 %

実施例 1 6

本発明の製造方法により、2-オクタノールから2-オクタノンの製造するに際し、その工程（1）、（2）、（3）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（1）

マイクロリアクター（IMM社製、シングルミキサー V e r .

2、インレイ：A g メッキ、微細な液体導入チャンネル幅：40 μ m）を用いた。

2個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：1.0 mm、長さ20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径1.0 mm、長さ10 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、S U S チューブ（内径1.0 mm、長さ20 cm）により接続した。

工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径1.0 mm、長さ10 cm）により接続した。ま

た、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１ｍｍ、長さ５０ｃｍ）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１００ｃｍ）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度４．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度２．４モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量１．０ｍｌ／分で送液し、反応混合液滞留時間２．４秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度１．０モル／リットルの２－オクタノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ｍｌ／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間１．２秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度１．５モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量４．０ｍｌ／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

上記工程（１）におけるＴＦＡＡの使用量は、１．２当量であり

工程（１）の反応温度は -20°C であり反応時間は２．４秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

２－オクタノン	87%
オクチルトリフルオロアセテート	2%
オクチルチオメチルエーテル	5%
２－オクタノール	8%

実施例 17

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサー V e r .

２、インレイ：A g メッキ、微細な液体
導入チャンネル幅： $40\mu\text{m}$ ）を用いた

。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径： 1.0mm 、長さ 20cm ）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 1.0mm 、長さ 10cm ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイク

ロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続した。

工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ10cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ（内径1.0mm、長さ20cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度−20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径1mm、長さ50cm）を介してSUSチューブ（内径1.0mm、長さ100cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度4.0モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度2.4モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml／分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量2

． 0 ml／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1． 2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1． 4 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4． 0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程（１）における T F A A の使用量は、1． 2 当量であり工程（１）の反応温度は－ 2 0 ℃であり反応時間は 2． 4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	7 7 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	4 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5 %
シクロヘキサノール	1 2 %

実施例 1 8

本発明の製造方法により、ベンジルアルコールからベンズアルデヒドの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（I M M 社製、シングルミキサー V e r .
2、インレイ：A g メッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：4 0 μ m）を用いた

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：

1. 0 mm、長さ 20 cm) を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程 (2)

マイクロリアクター (工程 (1) 用と同じ) を用いた。

工程 (1) のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 10 cm) により接続し、アルコール供給源と、工程 (2) 用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 20 cm) により接続した。

工程 (3)

マイクロリアクター (工程 (1) 用マイクロリアクターと同じ) を用いた。

工程 (2) のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程 (3) 用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 10 cm) により接続した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 20 cm) により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用 SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 20 cm) を接続した。

前記工程 (1), (2), (3) 用マイクロリアクター及びそれに接続された SUS チューブを、温度 -20 °C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用 SUS チューブの末端に、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 50 cm) を介して SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 100 cm) を接続し、この接続チュ

ープのみを、温度 30℃ の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度 4.0 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度 2.4 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（TFAA）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml／分で送液し、反応混合液滞留時間 2.4 秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル／リットルのベンジルアルコール／塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.5 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程（１）における TFAA の使用量は、1.2 当量であり工程（１）の反応温度は -20℃ であり反応時間は 2.4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

ベンズアルデヒド	88%
ベンジルトリフルオロアセテート	8%
ベンジルアルコール	3%

実施例 19

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．
２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０μｍ）を用いた。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：
１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。
工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネ
ルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャ
ンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径０．１ｍｍ、長さ３．
２ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイ
クロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチュ
ーブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ
）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネル
と、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵ
Ｓチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続した。ま
た、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャ
ンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１
．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続し、反応生成液導出チャン
ネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ

20 cm) を接続した。

前記工程 (1), (2), (3) 用マイクロリアクター及びそれに接続された SUS チューブを、温度 -20°C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程 (3) 用マイクロリアクターの反応生成液導出用 SUS チューブの末端に、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 製チューブ (内径 1 mm、長さ 50 cm) を介して SUS チューブ (内径 1.0 mm、長さ 100 cm) を接続し、この接続チューブのみを、温度 30°C の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程 (1) 用マイクロリアクターに、濃度 4.0 モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度 2.4 モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物 (TFAA) /塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 0.01 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル/リットルのシクロヘキサノール/塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml/分で送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.5 モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml/分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における TFAA の使用量は、1.2 当量であり工程 (1) の反応温度は -20°C であり反応時間は 0.01 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン

75%

シクロヘキシルトリフルオロアセテート	1 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6 %
シクロヘキサノール	15 %

実施例 20

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサー V e r . 2、インレイ：A g メッキ、微細な液体導入チャンネル幅：40 μ m）を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：1.0 mm、長さ 20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。
工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 0.1 mm、長さ 3.2 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続した。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１ｍｍ、長さ５０ｃｍ）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１００ｃｍ）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度４．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度２．４モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量１．０ｍｌ／分で送液し、反応混合液滞留時間０．０１秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度１．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ｍｌ／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間１．２秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度１．５モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量４．０ｍｌ／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリア

クターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程（１）における T F A A の使用量は、1.2 当量であり工程（１）の反応温度は 0℃であり反応時間は 0.01 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	80%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	1%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6%
シクロヘキサノール	10%

実施例 2 1

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（-1）

マイクロリアクター（I M M 社製、シングルミキサー V e r :
2、インレイ：A g メッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：40 μ m）を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：1.0 mm、長さ 20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネル

ルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径０．１ｍｍ、長さ３．２ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続した。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１ｍｍ、長さ５０ｃｍ）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１００ｃｍ）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度４．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度２．４モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量１．０ｍｌ／分

で送液し、反応混合液滞留時間 0.01 秒の後、直ちに反応生成液を、工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル/リットルのシクロヘキサノール/塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml/分で工程 (2) 用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程 (3) 用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.4 モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml/分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程 (3) 用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程 (1) における TFAA の使用量は、1.2 当量であり工程 (1) の反応温度は 20℃であり反応時間は 0.01 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	71%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	2%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	4%
シクロヘキサノール	19%

実施例 22

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程 (1), (2), (3) を下記反応器を用いて、実施した。

工程 (1)

マイクロリアクター (IMM 社製、シングルミキサー Ver. 2、インレイ: Ag メッキ、微細な液体導入チャンネル幅: 40 μ m) を用いた

。 2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：1 . 0 mm、長さ 2 0 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（2）

マイクロリアクター（工程（1）用と同じ）を用いた。

工程（1）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 1 . 0 mm、長さ 1 0 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（2）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、S U S チューブ（内径 1 . 0 mm、長さ 2 0 cm）により接続した。

工程（3）

マイクロリアクター（工程（1）用マイクロリアクターと同じ）を用いた。

工程（2）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（3）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 1 . 0 mm、長さ 1 0 cm）により接続した。また、工程（3）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、S U S チューブ（内径 1 . 0 mm、長さ 2 0 cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用 S U S チューブ（内径 1 . 0 mm、長さ 2 0 cm）を接続した。

前記工程（1），（2），（3）用マイクロリアクター及びそれに接続された S U S チューブを、温度 0 °C に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（3）用マイクロリアクターの反応生成液

導出用 SUS チューブの末端に、P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径 1 mm、長さ 50 cm）を介して SUS チューブ（内径 1.0 mm、長さ 100 cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度 30℃ の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（1）用マイクロリアクターに、濃度 4.0 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液と、濃度 2.4 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（T F A A）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量 1.0 ml／分で送液し、反応混合液滞留時間 2.3 秒の後、直ちに反応生成液を、工程（2）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度 1.0 モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量 2.0 ml／分で工程（2）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間 1.2 秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（3）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度 1.5 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を、流量 4.0 ml／分で送液し、上記反応操作を 4 分間行った後、工程（3）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に 1 分間捕集した。

上記工程（1）における T F A A の使用量は、1.2 当量であり工程（1）の反応温度は 0℃ であり反応時間は 2.4 秒間であった。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	32%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	7%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	3%
シクロヘキサノール	50%

実施例 2 3

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサー V e r .
2、インレイ：A g メッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：40 μ m）を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：1.0 mm、長さ 20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 0.25 mm、長さ 3.2 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 10 cm）により接続した。ま

た、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度２．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液を流量４．０ml／分で、また濃度３．０モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液を流量２．０ml／分で送液し、反応混合液滞留時間０．０２秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度２．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ml／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間０．６秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量１．６ml／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	55%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	9%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	7%
シクロヘキサノール	27%

実施例 2 4

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．
２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０μｍ）を用いた。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：
１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続した。ま

た、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度２．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液を流量４．０ｍｌ／分で、また、濃度３．０モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量２．０ｍｌ／分で送液し、反応混合液滞留時間０．８秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度２．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ｍｌ／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間０．６秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量１．６ｍｌ／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	６０％
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	７％
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	７％
シクロヘキサノール	２３％

実施例 2 5

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．
２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０μｍ）を用いた。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）
工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続した。ま

た、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－３０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度２．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液を４．０ｍｌ／分の流量で、また、濃度３．０モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液を、流量２．０ｍｌ／分で送液し、反応混合液滞留時間０．８秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度２．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ｍｌ／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間０．６秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量１．６ｍｌ／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	５８％
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	１１％
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	９％
シクロヘキサノール	２１％

実施例 26

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．
２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０μｍ）を用いた
。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：
１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ
）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径０．２５ｍｍ、長さ３．２ｃｍ）により接続した

。また、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度２．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液を４．０ml／分の流量で、また濃度３．０モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液を、流量２．０ml／分で送液し、反応混合液滞留時間０．８秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度２．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ml／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間０．０１秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、濃度トリエチルアミンを、流量１．６ml／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	５２％
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	１０％
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	６％
シクロヘキサノール	２９％

実施例 2 7

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサー V e r .
2、インレイ：A g メッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：40 μ m）を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：
1.0 mm、長さ 20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 10 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 30 cm）により接続した。ま

た、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度２．０モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液を４．０ml／分の流量で、また濃度３．０モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液を、流量２．０ml／分で送液し、反応混合液滞留時間０．８秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度２．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ml／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間１．８秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量１．６ml／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	64%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	6%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	7%
シクロヘキサノール	23%

実施例 28

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．
２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０μｍ）を用いた。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続した。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０ｃｍ）により接続した。ま

た、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度２．２モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液を１．０ml／分の流量で、また濃度２．１モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液を、流量１．０ml／分で送液し、反応混合液滞留時間２．４秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度１．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ml／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間１．２秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量０．８ml／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	63%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	6%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	6%
シクロヘキサノール	22%

実施例 29

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサー V e r .
2、インレイ：A g メッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：40 μ m）を用いた。

2 個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、S U S チューブ（内径：
1.0 mm、長さ 20 cm）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。

工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 1.0 cm）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイクロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 20 cm）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターに同じ）を用いた。

工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程（３）用反応生成液導入チャンネルとを、連結用 S U S チューブ（内径 1.0 mm、長さ 1.0 cm）により接続した。ま

た、工程（３）用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用ＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ２０cm）を接続した。

前記工程（１），（２），（３）用マイクロリアクター及びそれに接続されたＳＵＳチューブを、温度－２０℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程（３）用マイクロリアクターの反応生成液導出用ＳＵＳチューブの末端に、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）製チューブ（内径１mm、長さ５０cm）を介してＳＵＳチューブ（内径１．０mm、長さ１００cm）を接続し、この接続チューブのみを、温度３０℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程（１）用マイクロリアクターに、濃度２．２モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液を流量１．０ml／分で、また、濃度２．１モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物（ＴＦＡＡ）／塩化メチレン溶液を、流量１．０ml／分で送液し、反応混合液滞留時間２．４秒の後、直ちに反応生成液を、工程（２）用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度１．０モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、流量２．０ml／分で工程（２）用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間１．２秒の後、直ちに、反応生成液を、工程（３）用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量０．８ml／分で送液し、上記反応操作を４分間行った後、工程（３）用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に１分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	60%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	8%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサノール	24%

実施例 30

本発明の製造方法により、シクロヘキサノールからシクロヘキサノンの製造するに際し、その工程（１），（２），（３）を下記反応器を用いて、実施した。

工程（１）

マイクロリアクター（ＩＭＭ社製、シングルミキサーＶｅｒ．
２、インレイ：Ａｇメッキ、微細な液体
導入チャンネル幅：４０μｍ）を用いた。

２個のスルホキシド含有液体及びスルホキシド化合物用活性化
剤含有液体導入チャンネルの各々に、ＳＵＳチューブ（内径：
１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）を接続し、これを液体供給源に接続し
た。

工程（２）

マイクロリアクター（工程（１）用と同じ）を用いた。
工程（１）のマイクロリアクターの反応生成液体導出チャンネルと、
工程（２）のマイクロリアクターの反応生成液導入チャンネルとを、
連結用ＳＵＳチューブ（内径１．０ｍｍ、長さ１０
ｃｍ）により接続し、アルコール供給源と、工程（２）用マイク
ロリアクターのアルコール導入チャンネルとを、ＳＵＳチュー
ブ（内径１．０ｍｍ、長さ２０ｃｍ）により接続した。

工程（３）

マイクロリアクター（工程（１）用マイクロリアクターと同じ

)を用いた。

工程(2)のマイクロリアクターの反応生成液導出チャンネルと、工程(3)用反応生成液導入チャンネルとを、連結用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ10cm)により接続した。また、工程(3)用マイクロリアクターの塩基性化合物導入チャンネルと、塩基性化合物供給源とを、SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)により接続し、反応生成液導出チャンネルに、反応生成液導出用SUSチューブ(内径1.0mm、長さ20cm)を接続した。

前記工程(1)，(2)，(3)用マイクロリアクター及びそれに接続されたSUSチューブを、温度-20℃に設定された低温恒温槽に浸漬した。また、工程(3)用マイクロリアクターの反応生成液導出用SUSチューブの末端に、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)製チューブ(内径1mm、長さ50cm)を介してSUSチューブ(内径1.0mm、長さ100cm)を接続し、この接続チューブのみを、温度30℃の水槽中に浸漬した。

ガスタイトシリンジを用いて、工程(1)用マイクロリアクターに、濃度4.0モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液と、濃度3.0モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物(TFAA)/塩化メチレン溶液とを、それぞれ流量1.0ml/分で送液し、反応混合液滞留時間2.4秒の後、直ちに反応生成液を、工程(2)用マイクロリアクターに送液し、同時に濃度1.0モル/リットルのシクロヘキサノール/塩化メチレン溶液を、流量2.0ml/分で工程(2)用マイクロリアクターに送液し、反応混合液滞留時間1.2秒の後、直ちに、反応生成液を、工程(3)用マイクロリアクターに送液し、同時に、トリエチルアミンを、流量0.8ml/分で送液し、上記反応操作を4分間行った後、工程(3)

用マイクロリアクターから導出された反応生成液を、内部標準物質を含むサンプル瓶中に1分間捕集した。

捕集した反応生成液中の化合物の含有量は、ガスクロマトグラフ内部標準法により定量した。結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	6 2 %
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	6 %
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	8 %
シクロヘキサノール	2 1 %

比較例 1 (バッチ合成例)

アルゴンガス雰囲気中において、内容積30mlのシュレンク管中に、濃度4モル/リットルのジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液1mlを入れ、これを-23℃の温度に冷却した。この溶液を、マグネテックスターラーを用いて攪拌しながら、これに濃度2.4モル/リットルのトリフルオロ酢酸無水物/塩化メチレン溶液1mlを、0.1ml/分の添加速度で液下混合した。

滴下混合の終了後10分間、混合液を上記温度において攪拌した。この混合液に、濃度1.0モル/リットルのデカノール/塩化メチレン溶液2mlを、0.2ml/分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後10分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度1.5モル/リットルのトリエチルアミン/塩化メチレン溶液4mlを、添加速度0.4ml/分で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

デカノール	8 %
デシルトリフルオロアセテート	6 6 %

デシルメチルチオメチルエーテル	1 %
デカノール	27 %

比較例 2 (バッチ合成例)

アルゴンガス雰囲気中において、内容積 30 ml のシュレンク管中に、濃度 4 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液 1 ml を入れ、これを -23°C の温度に冷却した。この溶液を、マグネテックスターラーを用いて攪拌しながら、これに濃度 2.4 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液 1 ml を、0.1 ml／分の添加速度で液下混合した。

滴下混合の終了後 10 分間、混合液を上記温度において攪拌した。この混合液に、濃度 1.0 モル／リットルの 2-オクタノール／塩化メチレン溶液 2 ml を、0.2 ml／分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後 10 分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度 1.5 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液 4 ml を、添加速度 0.4 ml／分で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

2-オクタノン	10 %
オクチルトリフルオロアセテート	38 %
オクチルメチルチオメチルエーテル	1 %
2-オクタノール	49 %

比較例 3 (バッチ合成例)

アルゴンガス雰囲気中において、内容積 30 ml のシュレンク管中に、濃度 4 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン

溶液 2 ml を入れ、これを -27°C の温度に冷却した。この溶液を、マグネテックスターラーを用いて攪拌しながら、これに濃度 3.0 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液 2 ml を、0.2 ml／分の添加速度で液下混合した。

滴下混合の終了後 10 分間、混合液を上記温度において攪拌した。この混合液に、濃度 1.0 モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液 4 ml を、0.4 ml／分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後 10 分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度 1.4 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液 8 ml を、添加速度 0.8 ml／分で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	45%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	11%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	5%
シクロヘキサノール	36%

比較例 4（バッチ合成例）

アルゴンガス雰囲気中において、内容積 30 ml のシュレンク管中に、濃度 4 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液 1 ml を入れ、これを -23°C の温度に冷却した。この溶液を、マグネテックスターラーを用いて攪拌しながら、これに濃度 2.4 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液 1 ml を、0.1 ml／分の添加速度で液下混合した。

滴下混合の終了後 10 分間、混合液を上記温度において攪拌した

。この混合液に、濃度 1.0 モル／リットルのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液 2 ml を、0.2 ml／分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後 10 分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度 1.5 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液 4 ml を、添加速度 0.4 ml／分で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

シクロヘキサノン	16%
シクロヘキシルトリフルオロアセテート	60%
シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル	2%
シクロヘキサノール	14%

比較例 5（バッチ合成例）

アルゴンガス雰囲気中において、内容積 30 ml のシュレンク管中に、濃度 4 モル／リットルのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液 1 ml を入れ、これを -23℃ の温度に冷却した。この溶液を、マグネテックスターラーを用いて攪拌しながら、これに濃度 2.4 モル／リットルのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液 1 ml を、0.1 ml／分の添加速度で液下混合した。

滴下混合の終了後 10 分間、混合液を上記温度において攪拌した。この混合液に、濃度 1.0 モル／リットルのベンジルアルコール／塩化メチレン溶液 2 ml を、0.2 ml／分の添加速度で滴下混合した。

この滴下混合後 10 分間、混合液を上記温度で攪拌した。得られた混合液に、濃度 1.5 モル／リットルのトリエチルアミン／塩化

メチレン溶液 4 ml を、添加速度 0.4 ml/分 で滴下混合した。

上記滴下混合の終了後、得られた混合液の温度を室温に戻し、これに内部標準剤を添加して、ガスクロマトグラフ内部標準法により、混合液中に含まれる化合物の含有量を測定した。測定結果を下記に示す。

ベンズアルデヒド	39%
ベンジルトリフルオロアセテート	40%
ベンジルアルコール	20%

実施例 31～39（デカノール、2-オクタノール、又はベンジルアルコールから、IMM製シングルミキサーの使用、反応温度：-10～20℃、反応時間：0.01秒におけるデカノール、2-オクタノン又はベンズアルデヒドの合成例）

実施例 31～39 の各々において、3 基の IMM 社（独）製シングルミキサー Ver. 2（インレイ：Ag メッキ製、微細な液体導入チャンネル幅：40 μm）に SUS チューブを接続し反応装置を構成した。第 1 基の 2 個の反応試薬入口の各々に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 1 基の反応液出口と第 2 基目の 2 個の反応試薬入口の一つとを SUS チューブ（内径＝0.1 mm、長さ＝3.2 cm）により接続した。第 2 基のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 2 基反応液出口と第 3 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝10 cm）によって接続した。第 3 基のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 3 基の反応液出口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続した。本装置の上記部分までを、第 1 表に記載の所定温度の低温恒温水槽に浸した。さらに装置出口に、テフロンチューブ

ブ（内径＝1.0 mm、長さ＝50 cm）を介して、SUSチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝100 cm）を接続した。この接続チューブのみを30℃の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第1基の2個の入口から4.0 mol/Lのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液及び2.4 mol/Lのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液を、それぞれ1.0 mL/min.で送液（工程1）し、その後、速やかに反応生成液を第1基の反応液出口から第2基の2個の入口の1つに送液し、また第2基の他の入口から1.0 mol/Lの後記基質／塩化メチレン溶液を2.0 mL/min.で送液（工程2）し、その後速やかに反応生成液を第2基の反応液出口から第3基の2個の入口の一つに送液し、かつ3基目の他の入口から1.4 mol/Lのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を4.0 mL/min.で送液（工程3）した。4分間の送液の後、第3基中に生成した反応液を、第3基の出口から、内部標準物質の入ったサンプル瓶中に1分間サンプリングした。生成物の収率はGC内部標準法により決定した。

第2基に送液された反応基質（出発化合物）及び第3基より得られた目的反応生成物は、下記のとおりである。

実施例 31～33

反応基質： デカノール

目的反応生成物：デカナール

実施例 34～36

反応基質： 2-オクタノール

目的反応生成物：2-オクタノン

実施例 37～39

反応基質： ベンジルアルコール

目的反応生成物：ベンズアルデヒド

反応結果を表 1 に示す。

表 1

実施 例	反応 基質	反応温度 (℃)	収率 (%)			
			生成物	TFA エステル	MTM エーテル	未反応 基質
31	デカノール	-10	66 * ₁	20 * ₄	7 * ₇	7
32	デカノール	0	66 * ₁	21 * ₄	6 * ₇	6
33	デカノール	20	68 * ₁	21 * ₄	6 * ₇	4
34	2-オクタノール	-10	78 * ₂	3 * ₅	4 * ₈	10
35	2-オクタノール	0	78 * ₂	3 * ₅	4 * ₈	9
36	2-オクタノール	20	78 * ₂	2 * ₅	3 * ₈	12
37	ベンジル アルコール	-10	79 * ₃	15 * ₆	未算出	1
38	ベンジル アルコール	0	78 * ₃	14 * ₆	未算出	0
39	ベンジル アルコール	20	75 * ₃	16 * ₆	未算出	0

〔註〕 *₁：デカナール

*₂：2-オクタノン

*₃：ベンズアルデヒド

*₄：デシルトリフルオロアセテート

*₅：オクチルトリフルオロアセテート

*₆：ベンジルトリフルオロアセテート

*₇：デシルメチルチオメチルエーテル

*₈：オクチルメチルチオメチルエーテル

実施例 40～41（シクロヘキサノールから、IMM製シングルミキサーの使用、反応温度：-10，10℃、反応時間：0.01sにおけるシクロヘキサノンの合成例）

実施例 40 及び 41 のそれぞれにおいて、3 基の IMM 社（独）製シングルミキサー Ver. 2（インレイ：Ag メッキ製、微細な液体導入チャンネル幅：40 μ m）に SUS チューブを接続し反応装置を構成した。第 1 基の 2 個の反応試薬入口の各々に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 1 基の反応液出口と第 2 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを SUS チューブ（内径＝0.1 mm、長さ＝3.2 cm）で接続した。第 2 基のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 2 基の反応液出口と第 3 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝10 cm）で接続した。第 3 基目のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 3 基反応液出口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続した。本装置の上記部分を、第 2 表に記載の所定温度の低温恒温水槽に浸した。さらに装置の第 3 基の出口をテフロンチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝50 cm）を介して SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝100 cm）に接続した。この接続部分を 30℃ の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第 1 基の 2 個の入口から 4.0 mol/L のジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液及び 2.4 mol/L のトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液を、それぞれ 1.0 mL/min. で送液（工程 1）し、その後速やかに第 1 基の出口から、その反応生成液を、第 2 基の 2 個の入口の一つに送液し、第 2 基の他の入口に、1.0 mol/L のシク

ロヘキサノール／塩化メチレン溶液を 2.0 mL/min. で送液（工程 2）し、その後速やかに第 2 基の出口から、その反応生成液を、第 3 基の 2 個の入口の一つに送液し、他の一つの入口から 1.5 mol/L のトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を 4.0 mL/min. で送液（工程 3）した。4 分間の送液の後、第 3 基の出口から、その反応生成液を、内部標準物質の入ったサンプル瓶中に、1 分間サンプリングした。生成物の収率は GC 内部標準法により決定した。反応結果を表 2 に示す。

表 2

実施 例	反応 基質	反応温度 (°C)	収率 (%)			
			生成物 * ₉	TFA エステル * ₁₀	MTM エーテル * ₁₁	未反応 基質
40	シクロヘキサ ノール	-10	78	5	5	11
41	シクロヘキサ ノール	10	80	4	4	9

〔註〕 *₉ : シクロヘキサノン

*₁₀ : シクロヘキシルトリフルオロアセテート

*₁₁ : シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル

実施例 4 2（シクロヘキサノールから、IMM 製シングルミキサーの使用、温度：0 °C、反応時間：0.1 s におけるシクロヘキサノンの合成例）

3 基の IMM 社（独）製シングルミキサー Ver. 2（インレイ：Ag メッキ製、微細な液体導入チャンネル幅：40 μm）に、SUS チューブを接続し反応装置を構成した。第 1 基の 2 個の反応試

薬のそれぞれに SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第1基の反応液出口と第2基の2個の反応試薬入口の一つとを SUS チューブ（内径＝0.25 mm、長さ＝6.8 cm）で接続した。第2基のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第2基の反応液出口と第3基の2個の反応試薬入口の一つとを SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝10 cm）で接続した。第3基のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第3基の反応液出口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続した。本装置の上記部分を 0℃の低温恒温水槽に浸した。さらに本装置の第3基の出口をテフロンチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝50 cm）を介して SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝100 cm）に接続した。この接続部分を 30℃の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第1基目の2個の入口から 4.0 mol/L のジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液、及び 2.4 mol/L のトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液を、それぞれ 1.0 mL/min. で送液（工程1）し、その後速やかに第1基の反応生成液を第2基の2個の入口の一つに送入し、第2基の他の入口から 1.0 mol/L のシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を 2.0 mL/min. で第2基中に送液（工程2）し、その後速やかに、第2基の出口から、その反応生成液を、第3基の2個の入口の一つに送入し、第3基の他の入口から 1.5 mol/L のトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を 4.0 mL/min. で第3基中に送液（工程3）した。4分間の送液の後、第3基に生成した反応液を第2基の出口から、内部標準物質の入ったサンプル瓶中に1分間サンプリングした。生成物の収率は GC

内部標準法により決定した。反応結果を表 3 に示す。

表 3

実施 例	反応 基質	反応温度 (°C)	収率 (%)			
			生成物	TFA エステル	MTM エーテル	未反応 基質
			* ₉	* ₁₀	* ₁₁	
42	シクロヘキサ ノール	0	74	4	3	8

〔註〕 *₉ : シクロヘキサノン

*₁₀ : シクロヘキシルトリフルオロアセテート

*₁₁ : シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル

実施例 43～46（シクロヘキサノールから、IMM製シングルミキサーの使用、温度：-20～10℃、反応時間：0.5s におけるシクロヘキサノンの合成例）

実施例 43～46 の各々において、3 基の IMM 社（独）製シングルミキサー Ver. 2（インレイ：Ag メッキ製、微細な液体導入チャンネル幅：40 μm）に SUS チューブを接続し反応装置を構成した。第 1 基の 2 個の反応試薬の入口のそれぞれに SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 1 基の反応液出口と第 2 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを SUS チューブ（内径＝0.5 mm、長さ＝8.5 cm）で接続した。第 2 基のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 2 基の反応液出口と第 3 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝10 cm）で接続した。第 3 基のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 3 基の

反応液出口に SUS チューブ（内径 = 1.0 mm、長さ = 20 cm）を接続した。本装置の上記部分を表 4 に記載の所定温度の低温恒温水槽に浸した。さらに本装置第 3 基の出口に、テフロンチューブ（内径 = 1.0 mm、長さ = 50 cm）を介して SUS チューブ（内径 = 1.0 mm、長さ = 100 cm）に接続した。この接続部分を 30 °C の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第 1 基目の 2 個の入口から、4.0 mol / L のジメチルスルホキシド / 塩化メチレン溶液、及び 2.4 mol / L のトリフルオロ酢酸無水物 / 塩化メチレン溶液を、それぞれ 1.0 mL / min. で送液（工程 1）し、第 1 基の反応生成液を、第 1 基の出口から速やかに、第 2 基の 2 個の入口の一つに送入し、他の入口から 1.0 mol / L のシクロヘキサノール / 塩化メチレン溶液を 2.0 mL / min. で送液（工程 2）した。第 2 基の反応生成液を第 2 基の出口から速やかに第 3 基の 2 個の入口の一つに送入し、第 3 基の他の入口から 1.5 mol / L のトリエチルアミン / 塩化メチレン溶液を 4.0 mL / min. で送液（工程 3）した。4 分間の送液の後、第 3 基中に生成した反応液を、その出口から、内部標準物質の入ったサンプル瓶中に 1 分間サンプリングした。生成物の収率は GC 内部標準法により決定した。反応結果を表 4 に示す。

表 4

実施 例	反応 基質	反応温度 (°C)	収率 (%)			
			生成物 * ₉	TFA エステル * ₁₀	MTM エーテル * ₁₁	未反応 基質
43	シクロヘキサ	-20	77	5	5	11
44		-10	76	5	5	10
45	ノール	0	77	3	3	8
46		10	73	3	4	17

〔註〕 *₉ : シクロヘキサノン

*₁₀ : シクロヘキシルトリフルオロアセテート

*₁₁ : シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル

実施例 47 (シクロヘキサノールから、IMM製シングルミキサーの使用、温度：0 °C、反応時間：1.2 s におけるシクロヘキサノンの合成例)

3 基の IMM 社 (独) 製シングルミキサー Ver. 2 (インレイ : Ag メッキ製、微細な液体導入チャンネル幅 : 40 μm) に SUS チューブを接続し反応装置を構成した。第 1 基目の 2 個の反応試薬入口のそれぞれに SUS チューブ (内径 = 1.0 mm、長さ = 20 cm) を接続し、第 1 基の反応液出口と第 2 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを SUS チューブ (内径 = 1 mm、長さ = 5 cm) で接続した。第 2 基のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ (内径 = 1.0 mm、長さ = 20 cm) を接続し、第 2 基の反応液出口と第 3 基の 2 個の反応試薬入口の一つを SUS チューブ (内径 = 1.0 mm、長さ = 10 cm) で接続した。第 3 基のもう一方の反応試薬入口に SUS チューブ (内径 = 1.0 mm、長さ = 20 cm)

を接続し、第3基の反応液出口にSUSチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続した。本装置の上記部分を0℃の低温恒温水槽に浸した。さらに本装置の第3基の出口からテフロンチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝50 cm）を介してSUSチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝100 cm）に接続した。この接続部分を30℃の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第1基の2個の入口から4.0 mol/Lのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液、及び2.4 mol/Lのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液を、それぞれ1.0 mL/min.で送液（工程1）し、その後速やかに第1基の出口から第2基の2個の入口の一つに反応生成液を送入し、第2基の他の入口から1.0 mol/Lのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を2.0 mL/min.で送液（工程2）し、その後速やかに第2基の出口から反応生成液を第3基の2個の入口の一つに送入し、第3基の他の入口から1.5 mol/Lのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を4.0 mL/min.で送液（工程3）した。4分間の送液の後、第3基の反応液を、その出口から内部標準物質の入ったサンプル瓶中に1分間サンプリングした。生成物の収率はGC内部標準法により決定した。反応結果を表5に示す。

表 5

実施 例	反応 基質	反応温度 (°C)	収率 (%)			
			生成物 * ₉	TFA エステル * ₁₀	MTM エーテル * ₁₁	未反応 基質
47	シクロヘキサ ノール	0	69	2	2	17

〔註〕 *₉ : シクロヘキサノン

*₁₀ : シクロヘキシルトリフルオロアセテート

*₁₁ : シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル

実施例 48 (シクロヘキサノールから、I MM製シングルミキサーの使用、反応温度：0 °C、反応時間：1.6 s におけるシクロヘキサノンの合成例)

3 基の I MM 社 (独) 製シングルミキサー V e r . 2 (インレイ : A g メッキ製、微細な液体導入チャンネル幅 : 40 μ m) に S U S チューブを接続し反応装置を構成した。第 1 基の 2 個の反応試薬入口のそれぞれに S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 20 c m) を接続し、第 1 基の反応液出口と第 2 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを S U S チューブ (内径 = 1 m m、長さ = 7 c m) で接続した。第 2 基のもう一方の反応試薬入口に S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 20 c m) を接続し、第 2 基の反応液出口と第 3 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 10 c m) で接続した。第 3 基目のもう一方の反応試薬入口に S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 20 c m) を接続し、第 3 基の反応液出口に S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 20 c m) を接続した。本装置の上記部分 0 °C の低温

恒温水槽に浸した。さらに本装置第3基の出口をテフロンチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝50 cm）を介してSUSチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝100 cm）に接続した。この接続部分を30℃の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第1基の2個の入口に4.0 mmol/Lのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液、及び2.4 mmol/Lのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液を、それぞれ1.0 mL/min.で送液（工程1）し、その後速やかに、第1基の出口から反応生成液を第2基の2個の入口の一つに送入し、他の入口に1.0 mmol/Lのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、2.0 mL/min.で送液（工程2）し、その後速やかに第2基の出口から、その反応生成液を第3基の2個の入口の一つに送入し、第3基の他の入口から1.5 mmol/Lのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を4.0 mL/min.で送液（工程3）した。4分間の送液の後、第3基の出口から、反応生成液を、内部標準物質の入ったサンプル瓶中に、1分間サンプリングした。生成物の収率はGC内部標準法により決定した。反応結果を表6に示す。

表 6

実施 例	反応 基質	反応温度 (°C)	収率 (%)			
			生成物 * ₉	TFA エステル * ₁₀	MTM エーテル * ₁₁	未反応 基質
48	シクロヘキサ ノール	0	64	4	2	18

〔註〕 *₉ : シクロヘキサノン

*₁₀ : シクロヘキシルトリフルオロアセテート

*₁₁ : シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル

実施例 49 (シクロヘキサノールから、I MM製シングルミキサーの使用、温度：-10℃、反応時間：2.4 s におけるシクロヘキサノンの合成例)

3 基の I MM 社 (独) 製シングルミキサー V e r . 2 (インレイ : A g メッキ製、微細な液体導入チャンネル幅 : 40 μ m) に S U S チューブを接続し反応装置を構成した。第 1 基の 2 個の反応試薬入口のそれぞれに S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 20 c m) を接続し、第 1 基の反応液出口と第 2 基の 2 個の反応試薬入口の一つを S U S チューブ (内径 = 1 m m、長さ = 10 c m) で接続した。第 2 基のもう一方の反応試薬入口に S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 20 c m) を接続し、第 2 基の反応液出口と第 3 基の 2 個の反応試薬入口の一つに S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 10 c m) を接続した。第 3 基のもう一方の反応試薬入口に S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 20 c m) を接続し、第 3 基の反応液出口に S U S チューブ (内径 = 1.0 m m、長さ = 20 c m) を接続した。本装置の上記部分を -10℃ の所

定温度の低温恒温水槽に浸した。さらに上記装置の第3基の出口にテフロンチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝50 cm）を介してSUSチューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝100 cm）を接続した。この接続部分を30℃の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第1基目の2個の入口から4.0 mol/Lのジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液、及び2.4 mol/Lのトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液を、それぞれ1.0 mL/min.で送液（工程1）し、その後速やかに、第1基の反応生成液を第1基の出口から第2基の2個の入口の一つに送入し、第2基の他の入口に1.0 mol/Lのシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を、2.0 mL/min.で送液（工程2）し、その後速やかに、第2基の反応生成液を第2基の出口から第3基の2個の入口の一つに送入し、第3基の他の入口に、1.5 mol/Lのトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を4.0 mL/min.で送液（工程3）した。4分間の送液の後、第3基の出口から反応生成液を、内部標準物質の入ったサンプル瓶中に1分間サンプリングした。生成物の収率はGC内部標準法により決定した。反応結果を表7に示す。

表 7

実施 例	反応 基質	反応温度 (°C)	収率 (%)			
			生成物 * ₉	TFA エステル * ₁₀	MTM エーテル * ₁₁	未反応 基質
49	シクロヘキサ ノール	-10	80	4	5	10

〔註〕 *₉ : シクロヘキサノン

*₁₀ : シクロヘキシルトリフルオロアセテート

*₁₁ : シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル

実施例 50～52（シクロヘキサノールから、IMM製シングルミキサーの使用、温度：-20，0，20℃、反応時間：R1=0.01s，R2=0.02sにおける、シクロヘキサノンの合成例）

実施例 50～52の各々において、3基のIMM社（独）製シングルミキサーVer. 2（インレイ：Agメッキ製、微細な液体導入チャンネル幅：40μm）にSUSチューブを接続し反応装置を構成した。第1基の2個の反応試薬入口のそれぞれに、SUSチューブ（内径=1.0mm、長さ=20cm）を接続し、第1基の反応液出口と第2基の2個の反応試薬入口の一つとをSUSチューブ（内径=0.1mm、長さ=3.2cm）で接続した。第2基のもう一方の反応試薬入口にSUSチューブ（内径=1.0mm、長さ=20cm）を接続し、第2基の反応液出口と第3基の二個の反応試薬入口の一つとをSUSチューブ（内径=0.25mm、長さ=3.2cm）で接続した。第3基のもう一方の反応試薬入口にSUSチューブ（内径=1.0mm、長さ=20cm）を接続し、第3基の反応液出口にSUSチューブ（内径=1.0mm、長さ=20

c m) を接続した。本装置の上記部分を表 8 に記載の所定温度の低温恒温水槽に浸した。さらに本装置第 3 基の出口に、テフロンチューブ (内径 = 1.0 mm、長さ = 50 cm) を介して SUS チューブ (内径 = 1.0 mm、長さ = 100 cm) を接続した。この接続部分を 30 °C の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第 1 基の 2 個の入口から 4.0 mmol/L のジメチルスルホキシド/塩化メチレン溶液、及び 2.4 mmol/L のトリフルオロ酢酸無水物/塩化メチレン溶液をそれぞれ 1.0 mL/min. で送液 (工程 1) し、その後速やかに、第 1 基の出口から、第 1 基の反応生成液を第 2 基の 2 個の入口の一つに送入し、第 2 基の他の入口に 1.0 mmol/L のシクロヘキサノール/塩化メチレン溶液を 2.0 mL/min. で送液 (工程 2) し、その後速やかに、第 2 基の出口から第 2 基の反応生成液を、第 3 基の 2 個の入口の一つに送入し、第 3 基の他の入口に 1.4 mmol/L のトリエチルアミン/塩化メチレン溶液を、4.0 mL/min. で送液 (工程 3) した。4 分間の送液の後、第 3 基の出口から、その反応液を、内部標準物質の入ったサンプル瓶中に 1 分間サンプリングした。生成物の収率は GC 内部標準法により決定した。反応結果を表 8 に示す。

表 8

実施 例	反応 基質	反応温度 (°C)	収率 (%)			
			生成物	TFA エステル	MTM エーテル	未反応 基質
			* ₉	* ₁₀	* ₁₁	
50	シクロヘキサ ノール	-20	75	4	3	8
51		0	76	3	3	8
52		20	81	3	2	7

〔註〕 *₉ : シクロヘキサノン

*₁₀ : シクロヘキシルトリフルオロアセテート

*₁₁ : シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル

実施例 5 3 ～ 5 4 (シクロヘキサノールから、I M M 製シングルミキサーの使用、温度：- 2 0 又は 0 °C、反応時間：0 . 0 1 s における、シクロヘキサノンの合成例)

実施例 5 3 及び 5 4 の各々において、3 基の I M M 社 (独) 製シングルミキサー V e r . 2 (インレイ : A g メッキ製、微細な液体導入チャンネル幅 : 4 0 μ m) に S U S チューブを接続し反応装置を構成した。第 1 基の 2 個の反応試薬入口のそれぞれに S U S チューブ (内径 = 1 . 0 m m 、長さ = 2 0 c m) を接続し、第 1 基の反応液出口と第 2 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを S U S チューブ (内径 = 0 . 1 m m 、長さ = 3 . 2 c m) で接続した。第 2 基のもう一方の反応試薬入口に S U S チューブ (内径 = 1 . 0 m m 、長さ = 2 0 c m) を接続し、第 2 基の反応液出口と第 3 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを S U S チューブ (内径 = 1 . 0 m m 、長さ = 1 0 c m) で接続した。第 3 基のもう一方の反応試薬入口に S U S チューブ (内径 = 1 . 0 m m 、長さ = 2 0 c m) を接続し、第 3 基の

反応液出口に SUS チューブ（内径 = 1.0 mm、長さ = 20 cm）を接続した。本装置の上記部分を表 9 に記載の所定温度の低温恒温水槽に浸した。さらに本装置の第 3 基出口にテフロンチューブ（内径 = 1.0 mm、長さ = 50 cm）を介して SUS チューブ（内径 = 1.0 mm、長さ = 100 cm）を接続した。この接続部分を 30℃ の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第 1 基目の 2 個の入口から 2.0 mol/L のジメチルスルホキシド／塩化メチレン溶液、及び 2.0 mol/L のトリフルオロ酢酸無水物／塩化メチレン溶液を、それぞれ 1.0 mL/min. で送液（工程 1）し、その後速やかに第 1 基の出口から反応生成液を第 2 基の 2 個の入口の一つに送入し、第 2 基の他の入口から 1.0 mol/L のシクロヘキサノール／塩化メチレン溶液を 2.0 mL/min. で送液（工程 2）し、その後速やかに、第 2 基の出口から、その反応生成液を第 3 基の 2 個の入口の一つに送入し、第 3 基の他の入口から 1.5 mol/L のトリエチルアミン／塩化メチレン溶液を 4.0 mL/min. で送液（工程 3）した。4 分間の送液の後、第 3 基の反応液を第 3 基出口から内部標準物質の入ったサンプル瓶中に 1 分間サンプリングした。生成物の収率は GC 内部標準法により決定した。反応結果を表 9 に示す。

表 9

実施 例	反応 基質	反応温度 (°C)	収率 (%)			
			生成物 * ₉	TFA エステル * ₁₀	MTM エーテル * ₁₁	未反応 基質
53	シクロヘキサ	-20	69	8	4	12
54	ノール	0	66	8	4	13

〔註〕 *₉ : シクロヘキサノン

*₁₀ : シクロヘキシルトリフルオロアセテート

*₁₁ : シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル

実施例 5 5 及び 5 6 (シクロヘキサノールから、I M M 製シングルミキサーの使用、温度：-20, 0 °C、反応時間：0.01 s におけるシクロヘキサノンの合成例)

実施例 5 5 及び 5 6 の各々において、3 基の I M M 社（独）製シングルミキサー V e r . 2（インレイ：A g メッキ製、微細な液体導入チャンネル幅：40 μm）に S U S チューブを接続し反応装置を構成した。第 1 基の 2 個の反応試薬入口のそれぞれに S U S チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 1 基の反応液出口と第 2 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを S U S チューブ（内径＝0.1 mm、長さ＝3.2 cm）で接続した。第 2 基のもう一方の反応試薬入口に S U S チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 2 基の反応液出口と第 3 基の 2 個の反応試薬入口の一つとを S U S チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝10 cm）で接続した。第 3 基のもう一方の反応試薬入口に S U S チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）を接続し、第 3 基の反応液出口に S U S チューブ（内径＝1.0 mm、長さ＝20 cm）

）を接続した。本装置の上記部分を表 10 に記載の所定温度の低温恒温水槽に浸した。さらに本装置の第 3 基の出口にテフロンチューブ（内径 = 1.0 mm、長さ = 50 cm）を介して SUS チューブ（内径 = 1.0 mm、長さ = 100 cm）を接続した。この接続部分を 30 °C の水槽に浸した。

ハミルトン社製ガスタイトシリンジを用い、第 1 基の 2 個の入口から 4.0 mmol / L のジメチルスルホキシド / 塩化メチレン溶液及び 2.0 mmol / L のトリフルオロ酢酸無水物 / 塩化メチレン溶液を、それぞれ 1.0 mL / min. で送液（工程 1）し、その後速やかに、第 2 基の出口から反応生成液を第 2 基の 2 個の入口の 1 つに送入し、第 2 基の他の入口から 1.0 mmol / L のシクロヘキサノール / 塩化メチレン溶液を 2.0 mL / min. で送液（工程 2）し、その後速やかに第 2 基の出口から、反応生成液を第 3 基の 2 個の入口の一つに送入し、第 3 基の他の入口から 1.5 mmol / L のトリエチルアミン / 塩化メチレン溶液を 4.0 mL / min. で送液（工程 3）した。4 分間の送液の後、第 3 基の反応液を、第 3 基の出口から内部標準物質の入ったサンプル瓶中に 1 分間サンプリングした。生成物の収率は GC 内部標準法により決定した。反応結果を表 10 に示す。

表 1 0

実施 例	反応 基質	反応温度 (℃)	収率 (%)			
			生成物 * ₉	TFA、 エステル * ₁₀	MTM エーテル * ₁₁	未反応 基質
55	シクロヘキサ	-20	70	3	4	13
56	ノール	0	73	3	4	15

〔註〕 *₉ : シクロヘキサノン

*₁₀ : シクロヘキシルトリフルオロアセテート

*₁₁ : シクロヘキシルメチルチオメチルエーテル

産業上の利用可能性

本発明の製造方法は、1級アルコール又は2級アルコールから、それに対応するアルデヒド化合物又はケトン化合物を、-30℃以下というような従来方法における著しく低い所要温度よりも比較的に高い温度において、短時間内に、高収率をもって製造することを可能にするものであって、実用上きわめて有用なものである。

請 求 の 範 囲

1. スルホキシド化合物を含有する液体と、スルホキシド化合物用活性化剤を含む液体とを混合し反応させて、スルホキシド化合物の活性化体を生成する工程（1）と、このスルホキシド化合物の活性化体を含む液体と、1級及び2級アルコールから選ばれた少なくとも1種を含む液体とを混合し反応させて、アルコキシスルホニウム塩を含有する液体を調製する工程（2）と、得られたアルコキシスルホニウム塩を含有する液体と、塩基性化合物含有液体とを混合し反応させて、前記アルコールに対応するアルデヒド又はケトン化合物を含有する液体を調製する工程（3）とを含み、前記工程（1）、（2）及び（3）の少なくとも1工程を、マイクロリアクターを用いて実施することを特徴とするマイクロリアクターを用いてアルデヒド化合物又はケトン化合物を製造する方法。

2. 前記マイクロリアクターが、2種の液体を導入するための、微細な断面形状を有する2個の液体導入チャンネルと、この液体導入チャンネルに連続し、導入された2種の液体を互に混合し反応させるための、微細な断面形状を有する1個のマイクロミキサー部と、このマイクロミキサー部から反応生成液体を導出するための、微細な断面形状を有する1個の液体導出チャンネルとを有する、請求の範囲第1項に記載の製造方法。

3. 互に連続して行われる2工程がマイクロリアクターを用いて行われ、上流工程のリアクターの液体導出チャンネルと、それに連続する下流工程のリアクターの液体導入チャンネルとが、毛細管状連結チューブにより互に連結されている、請求の範囲第2項に記載の製造方法。

4. 前記工程（1）及び（2）が、マイクロリアクター中において

て行われる、請求の範囲第 1 又は 2 項に記載の製造方法。

5. 前記マイクロリアクターの前記マイクロミキサー部及び液体導出チャンネルにおいて、その中の液体の温度が所望値に調節される、請求の範囲第 2 ～ 4 項のいずれか 1 項に記載の方法。

6. 前記毛細管状連続チューブ内の液体温度が、所望値に調節される、請求の範囲第 3 項に記載の方法。

7. 前記マイクロリアクターにおいて、前記液体導入チャンネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャンネルの横断面の面積が、それぞれ $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{mm}^2$ 、 $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{mm}^2$ 及び $0.7 \mu\text{m}^2 \sim 1 \text{mm}^2$ である、請求の範囲第 2 ～ 6 項のいずれか 1 項に記載の方法。

8. 前記マイクロリアクターにおいて、前記液体導入チャンネル、前記液体マイクロミキサー部及び前記液体導出チャンネルの横断面の長径／短径比が 1 以上であって、それぞれの短径が $1 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ の範囲内にある、請求の範囲第 2 ～ 7 項のいずれか 1 項に記載の方法。

9. 前記マイクロリアクターにおいて、前記液体マイクロミキサーから導出される液体の流速を、このマイクロリアクター内において混合された 2 種の液体が、所望の混合効率及び所望の滞留時間をもって反応し得るように規定する、請求の範囲第 1 ～ 8 項のいずれか 1 項に記載の方法。

10. 前記マイクロリアクター内の前記液体の滞留時間が、 $0.001 \text{秒} \sim 60 \text{秒}$ に設定される、請求の範囲第 1 ～ 9 項のいずれ 1 項に記載の方法。

11. 前記工程 (1) が、マイクロリアクターを用いて行われ、前記スルホキシド化合物含有液体と、その活性化剤含有液体との混合反応液の、前記マイクロミキサー部入口から、前記工程 (2) 用

反応器の入口までの滞留時間が 0.001～60 秒間である、請求項の範囲第 2 項に記載の方法。

12. 前記工程 (1) がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度が $-80 \sim 50^{\circ}\text{C}$ である、請求の範囲第 1～11 項のいずれか 1 項に記載の方法。

13. 前記工程 (2) がマイクロリアクター内において行われ、その混合反応温度が $-80 \sim 50^{\circ}\text{C}$ である、請求の範囲第 1～11 項のいずれか 1 項に記載の方法。

14. 前記スルホキシド化合物が、ジアルキルスルホキシドから選ばれる、請求の範囲第 1～13 項のいずれか 1 項に記載の方法。

15. 前記ジアルキルスルホキシドとして、ジメチルスルホキシドが用いられる、請求の範囲第 14 項に記載の方法。

16. 前記スルホキシド化合物用活性化剤が、無水酢酸、オキザリルクロリド、無水トリフルオロ酢酸、無水トリフルオロメタンスルホン酸、五酸化二りん、塩素、ベンゾイルクロライド、アセチルクロライド、メタンスルホニルクロライド、p-トルエンスルホニルクロライド、三酸化硫黄-ピリジン錯体、及び 2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンから選ばれる、請求の範囲第 1～13 項のいずれか 1 項に記載の方法。

17. 前記 1 級及び 2 級アルコールが、 $\text{C}_1 - \text{C}_{20}$ 飽和及び不飽和脂肪族 1 級及び 2 級アルコール類又は脂環式芳香族炭化水素基を有する飽和及び不飽和脂肪族 1 級及び 2 級アルコール類、及び、複素環式基を有する飽和及び不飽和 1 級及び 2 級アルコール類から選ばれる、請求の範囲第 1～16 項のいずれか 1 項に記載の方法。

18. 前記塩基性化合物が、有機アミン化合物から選ばれる、請求の範囲第 1～17 項のいずれか 1 項に記載の方法。

19. 前記有機アミン化合物が、トリアルキルアミンから選ばれ

る、請求の範囲第 18 項に記載の方法。

20. 前記第 1 工程に供給される前記スルホキシド化合物の、前記第 2 工程に供給される 1 級又は 2 級アルコールに対するモル比が 1 : 1 ~ 20 : 1 の範囲内にある、請求の範囲第 1 ~ 19 項のいずれか 1 項に記載の方法。

21. 前記第 1 工程に供給される前記スルホキシド化合物用活性化剤の、前記第 2 工程に供給される 1 級又は 2 級アルコールに対するモル比が 1 : 1 ~ 2 : 1 の範囲内にある、請求の範囲第 1 ~ 20 項のいずれか 1 項に記載の方法。

22. 前記第 3 工程に供給される塩基化合物のモル量が、前記第 2 工程に供給される 1 級又は 2 級アルコールのモル量の 2 ~ 20 倍である、請求の範囲第 1 ~ 21 項のいずれか 1 項に記載の方法。

23. 前記工程 (3) において調製されたアルデヒド又はケトン化合物含有液体から、前記目的アルデヒド又はケトン化合物を単離することを更に含む、請求の範囲第 1 ~ 22 項のいずれか 1 項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C45/00, 45/78, 47/02, 47/54, 49/04, 49/403

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C45/00, 47/00, 49/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	OMURA, Kanji et al., Dimethyl sulfoxide-trifluoroacetic anhydride. New reagent for oxidation of alcohols to carbonyls, Journal of Organic Chemistry, 1976, 41(6), pages 957 to 962	1-23
Y	APPENDINO, Giovanni et al., Reaction of 4-hydroxycoumarin derivatives with activated dimethyl sulfoxide, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, 1972 to 1999, (1989), (12), pages 2305 to 2309	1-23
Y	JP 57-175138 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 28 October, 1982 (28.10.82), Pages 1 to 3 (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 February, 2005 (18.02.05)Date of mailing of the international search report
08 March, 2005 (08.03.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017666

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 03/064363 A1 (RHODIA CHIMIE) , 07 August, 2003 (07.08.03) , & AU 3219264 A1 & FR 2835251 A1	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C45/00, 45/78, 47/02, 47/54, 49/04, 49/403

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C45/00, 47/00, 49/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	OMURA, Kanji et al., Dimethyl sulfoxide-trifluoroacetic anhydride. New reagent for oxidation of alcohols to carbonyls, Journal of Organic Chemistry, 1976, 41(6), p.957-962	1-23
Y	APPENDINO, Giovanni et al., Reaction of 4-hydroxycoumarin derivatives with activated dimethyl sulfoxide, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1: Organic and Bio-Organic Chemistry, 1972-1999, (1989), (12), p. 2305-2309	1-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.02.2005

国際調査報告の発送日

08.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)